

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202206

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
H05K 3/00

(21)Application number : 03-256803

(71)Applicant : MITSUBISHI SHINDOH CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1991

(72)Inventor : ISHIKAWA TETSUYA
OTAKE SHIGENARI
KANDA YUICHI

(54) ETCHING LIQUID FOR POLYIMIDE RESIN AND ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To accurately etch at a sufficiently high rate a polyimide resin obtained from biphenyltetracarboxylic dianhydride and a diamine through polycondensation.

CONSTITUTION: A polyimide resin is etched at 60-90° C with an etchant comprising 20-70vol.% aqueous sodium hydroxide solution (40wt.%), 2-20vol.% ethylenediamine, 10-30vol.% hydrazine monohydrate, 2-10vol.% dimethylamine solution (20wt.%), and 2-10vol.% N,N-dimethylformamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Publication for Unexamined Patent Application

No. 5-202206/1993 (Tokukaihei 5-202206)

A. Relevance of the above-identified Document

This document has relevance to Claims 11 to 18 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[0011]

Thus, the inventors of the present inventors have modified the component of the etching liquid for the polyimide resin derived from BPDA. As a result, the inventors have found that an etching liquid has a good etching property with respect to the polyimide resin, the etching liquid containing a sodium hydroxide (40wt%) aqueous solution: 20 to 70%vol, ethylene diamine: 2 to 20%vol, hydrazine 1 hydrate: 10 to 30%vol, dimethyl amine solution (20wt%): 2 to 10%vol, and N-N dimethyl formamide: 2 to 10%vol.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202206

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	C F G A	7258-4F		
H 0 5 K 3/00	K	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-256803	(71)出願人	000176822 三菱伸銅株式会社 東京都中央区銀座1丁目6番2号
(22)出願日	平成3年(1991)10月3日	(72)発明者	石川 哲也 福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅 株式会社若松製作所内
		(72)発明者	大竹 重成 福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅 株式会社若松製作所内
		(72)発明者	神田 勇一 福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅 株式会社若松製作所内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂のエッチング液およびエッチング方法

(57)【要約】

【目的】 BPDA(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とジアミンとを縮合重合したポリイミド樹脂を十分な速度で正確にエッチングする。

【構成】 水酸化ナトリウム(40wt%)水溶液を20~70%vol、エチレンジアミンを2~20%vol、ヒドラジン1水和物を10~30%vol、ジメチルアミン溶液(20wt%)を2~10%vol、およびN-Nジメチルホルムアミドを2~10%volそれぞれ含有するエッチング液を、60~90℃で作用させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化ナトリウム(40wt%)水溶液を20~70%vol、エチレンジアミンを2~20%vol、ヒドラジン1水和物を10~30%vol、ジメチルアミン溶液(20wt%)を2~10%vol、およびN-Nジメチルホルムアミドを2~10%vol、それぞれ含有することを特徴とするポリイミド樹脂のエッチング液。

【請求項2】BPDA(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とジアミンの縮合重合によって得られたポリイミド樹脂に対し、水酸化ナトリウム(40wt%)水溶液を20~70%vol、エチレンジアミンを2~20%vol、ヒドラジン1水和物を10~30%vol、ジメチルアミン溶液(20wt%)を2~10%vol、およびN-Nジメチルホルムアミドを2~10%vol、それぞれ含有するエッチング液を60~90℃で作用させることにより、前記ポリイミド樹脂をエッチングすることを特徴とするポリイミド樹脂のエッチング方法。

【請求項3】前記ポリイミド樹脂に、マスクとしてNi、Ti、Cr、Mn、Zr、V、Mo、Ta、Wから選択される1種または2種以上の金属膜を200オングストローム以上の厚さに形成した後、前記エッチング液によりエッチングを行うことを特徴とする請求項2記載のポリイミド樹脂のエッチング方法。

【請求項4】前記ポリイミド樹脂に、マスクとしてテトラフルオロエチレン系、ポリ塩化ビニル系、エポキシ系、アクリル系、ゴム系から選択される1種または2種以上の樹脂層を2μm以上の厚さに形成した後、前記エッチング液によりエッチングを行うことを特徴とする請求項2記載のポリイミド樹脂のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フレキシブルプリント配線板用の絶縁基板や、TABテープのキャリアテープとして使用される超耐熱ポリイミドフィルムのエッチング液およびエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、耐熱性、電気絶縁性、耐屈曲性、耐薬品性等に優れた特性を有し、例えばフィルム製品として、フレキシブルプリント配線板用の絶縁基板やTAB用のキャリアテープ等に広く使用されている。

【0003】ところで、フレキシブルプリント配線板の製造においては、金属層間の導通を確保するためにスルーホールを、またTABテープの製造では、半導体素子を装着するためのデバイス用のデバイスホール、およびテープを搬送するためのスプロケットホール等を形成することが必要である。

【0004】このような各種の孔をポリイミド樹脂フィ

ルムに形成する方法としては、一般に、有機溶剤現像型のフォトレジストを用いてポリイミドフィルム表面にマスクを形成した後、数種の溶剤を用いてポリイミドフィルムをエッチングし、その後前記マスクを剥離あるいは溶解除去する方法が採用されている。

【0005】従来のエッチングに使用されているエッチング液としては、高濃度アルカリ水溶液またはヒドラジン1水和物と、各種のアミン類との混合溶液などが知られており、中でも特に、エッチング速度の大きいヒドラジン1水和物と各種アミン類の混合溶液が多用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、現在主流となっているポリイミドフィルムの材質は、無水ピロメトリ酸と芳香族ジアミンとを縮合重合してなるポリイミド樹脂であるが、ポリイミド樹脂としてはその他にも、BPDA(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とジアミンとを縮合重合したポリイミド樹脂がある。

【0007】このBPDAから製造されるポリイミド樹脂は、無水ピロメトリ酸から製造されるポリイミド樹脂よりも、耐熱性、機械強度等の点で優れているものの、前述のエッチング液ではエッチングできないという欠点を有し、汎用フィルムとしては使用されていないのが現状である。このため、BPDA由来のポリイミド樹脂に対応しうる新たなエッチング液およびエッチング方法が強く望まれていた。

【0008】その解決策として、特開平3-101228号公報には、ヒドラジン1水和物100重量部と、水酸化カリウム5~120重量部とからなるエッチング液を用い、5~100℃の温度でBPDA由来のポリイミド樹脂フィルムをエッチングする方法が提案されている。

【0009】ところが、このエッチング方法においても、BPDA由来のポリイミド樹脂に対してはエッチング速度が未だ遅く、他のポリイミド樹脂の場合に比して生産性に劣り、工業的にはさらにエッチング速度を上げることが望まれている。

【0010】また、特開平3-101228号公報のエッチング液は、従来のエッチング液に比して腐食性が強いいため、一般的な有機溶剤現像型のフォトレジストをマスクとして使用した場合、この種のフォトレジストはポリイミドフィルムとの密着性が悪いこともあって、エッチング液がマスクとポリイミドフィルムとの間に浸入する傾向が強く、上記のように長時間のエッチングを行うと、マスクがポリイミドフィルムから剥離し、所望形状の孔を正確かつ安定に形成することが困難であるという問題も有していた。

【0011】そこで、本発明者らは、BPDA由来のポリイミド樹脂用のエッチング液組成について改良を重ね、水酸化ナトリウム(40wt%)水溶液：20~7

0% vol、エチレンジアミン：2～20% vol、ヒドラジン1水和物：10～30% vol、ジメチルアミン溶液（20wt%）：2～10% vol、およびN-Nジメチルホルムアミド：2～10% volをそれぞれ含有するエッチング液が、前記ポリイミド樹脂に対して良好なエッチング能力を有することを見いだした。

【0012】さらに、この組成のエッチング液に適したレジスト膜について検討した結果、従来のフォトリソの代わりに、Ni、Ti等の耐アルカリ性の金属膜や、テトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル等のように耐アルカリ、耐薬品、耐熱性を有する樹脂薄膜を使用すると、レジスト膜がポリイミドフィルムから剥離することもなく、所望の形状のマスクが可能であることを見いだした。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、以下、本発明に係わるエッチング液およびエッチング方法を具体的に説明する。

【0014】本発明に係わるエッチング液は、以下の組成から主構成されるものである。

水酸化ナトリウム（40wt%）水溶液：20～70% vol

エチレンジアミン：2～20% vol

ヒドラジン1水和物：10～30% vol

ジメチルアミン溶液（20wt%）：2～10% vol

N-Nジメチルホルムアミド：2～10% vol

なお、必要に応じてはその他の成分を添加してもよい。また、溶液濃度が異なる場合には、それに応じて体積比を変えればよい。

【0015】各成分の添加量が前記範囲未満であると、いずれの場合も、BPDAとジアミンとの縮合重合によるポリイミドフィルムを十分な速度でエッチングできなくなる。また、各成分の添加量が前記範囲より多いとエッチング速度は向上しないうえ、エッチング液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが不便になり、さらに原料コストがかかって経済的でない。特に、水酸化ナトリウム溶液の添加比率を多くすると、エッチング液の粘度が上昇して取り扱いが困難になるうえ、ポリイミド樹脂を膨潤させる作用が強くなり、マスク精度の高いエッチングができなくなる。

【0016】次に、上記エッチング液を使用したエッチング方法を説明する。この方法では、まずポリイミドフィルムの非エッチング部位にマスクを形成する。本発明の方法では、マスクとして以下の2種類が好適である。

a. 耐アルカリ性の金属膜を200オングストローム以上、好ましくは500～20000オングストロームの厚さに形成する。b. 耐アルカリ・耐薬品・耐熱性を有する樹脂層を厚さ2μm以上、好ましくは厚さ5～20μmに形成する。

【0017】上記aの場合における耐アルカリ性金属と

しては、Ni、Ti、Cr、Mn、Mo、Ta、Zr、V、W等が使用可能で、必要に応じては複数種併用してもよい。上記の中でも特に、Ni、Ti、Mn、W、Moが耐アルカリ性、耐熱性、フィルムとの密着性の観点から好適である。金属膜の厚さが200オングストロームより薄いと、金属膜にピンホールが発生することが避けられず、ピンホールからエッチング液が浸入して、金属膜とポリイミドフィルムが剥離するおそれがある。一方、金属膜が20000オングストロームより厚いと、金属膜をエッチングしてマスクを形成する際に時間がかかって経済的でない。

【0018】フィルム上に金属膜を形成する手段は特に限定されず、例えば、無電解めっき法、各種スパッタリング法、電子ビーム等による蒸着法、あるいはこれらの手段を併用した方法などいずれも使用可能である。また、非マスク部分を形成するには、ポリイミドフィルムの全面に金属膜を形成してフィルムエッチング部位の金属膜を除去する方法、あるいは予めフィルムのマスク部分にのみ金属膜を形成する方法のいずれも使用可能である。

【0019】金属膜を部分的に除去してマスクを形成する方法としては、通常フォトリソエッチング方法が好適である。例えば、フィルムに形成したNi膜上にフォトリソレジストを用いてパターンを形成した後、蒸留水19ml、硝酸酸19ml、氷酢酸74mlの腐食溶液を作用させ、フィルムエッチング部位のNiを溶解し除去する。

【0020】一方、マスクとして樹脂膜を使用する前記bの場合には、ポリイミドフィルムの表面に樹脂膜を塗布形成または貼付（ラミネート）する。塗布法としては、スクリーン印刷を用いてポリイミドフィルム上に樹脂を直接印刷する方法がコスト的に好適である。ラミネートの場合は、シート状樹脂膜を打ち抜きまたは裁断してマスク形状に成形したのち、ポリイミドフィルムへ加熱圧着または接着剤等で貼付してマスクとすればよい。

【0021】スクリーン印刷法を使用した場合、樹脂膜（マスク）の厚さは0.5～15μm、好ましくは2～7μm程度とされることが好ましい。0.5μmより薄いとエッチング液がマスクとポリイミドフィルムの間に入り込むおそれがある。逆に、樹脂膜が15μmより厚いとポリイミドフィルムの特性に影響を与え、熱膨張率の差による、ポリイミドフィルムのそり、たるみ、ゆがみ、ねじれ等の機能的障害を引き起こす。

【0022】一方、ラミネートの場合、樹脂膜の厚さは2～30μm、好ましくは10～15μm程度とされる。これより薄いと打ち抜き作業時に樹脂膜が打ち抜きダイスに引っ掛かり、綺麗にプレスができない。また、前記範囲より厚くても利点はないうえ、製造コストが上昇して不経済である。

【0023】上記のように金属または樹脂製のマスクを

形成したら、上記のエッチング液を60～90℃、より好ましくは70～80℃でポリイミドフィルムに作用させ、非マスク部分のポリイミド樹脂をエッチングし、開口部等を形成する。具体的なエッチング方法としては、エッチング液を前記温度に加熱した後、フィルムのマスク形成面に吹付けてエッチングを行う方法が好ましいが、他に、エッチング液に浸漬する方法なども可能である。

【0024】エッチングが完了したら、ポリイミドフィルムを水洗した後、マスクを除去する。金属マスクを使用した場合には、その金属に適した腐食剤でマスクを溶解すればよい。一方、樹脂マスクを使用した場合、樹脂マスクが比較的厚ければポリイミドフィルムから容易に剥離させることができるし、塗布法で比較的薄い樹脂マスクを形成した場合（例えば5μm未満程度）は、これを除去せずにそのままポリイミドフィルムを使用することも可能である。さらに、樹脂マスクをラミネートした場合には、フィルムの使用時までこの樹脂マスクを残しておくことにより、フィルム表面に傷が生じるのを防ぐ保護フィルムとして用いることができる。

【0025】なお、本発明のエッチング液はBPDA由来のポリイミド樹脂のエッチングに限定されず、後述するようにその他のポリイミド樹脂にも好適に使用できる。また、エッチングすべき物品形状はフィルムに限定されず、いかなる製品形状であってもよい。

【0026】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明の効果を実証する。

（実施例1）BPDA（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）とジアミンとを縮合重合させてなるポリイミドフィルムとして、ユービレックス（宇部興産株式会社商品名）製の厚さ75μmのポリイミドフィルムを用意した。このフィルムの表面を水酸化ナトリウムの10wt%水溶液に30秒間浸漬して表面の油脂分を取り除き、水洗した後、メタノールで洗浄および乾燥した。

【0027】次に、ポリイミドフィルムの両面にエレクトロンビーム蒸着法によりNiを5000オングストロームの厚さに蒸着し、Ni膜を形成した。このNi膜の片面にフォトレジスト（アルカリ水溶液現像型）を5～7μmの厚さに塗布し、露光して現像した後、蒸留水7ml、硝酸19ml、氷酢酸74mlの混合溶液を用いてNi膜の露出部分を溶解除去した。そしてフォトレジストを剥離させ、Niマスクを形成した。

【0028】一方、水酸化ナトリウム（40%）水溶液、エチレンジアミンおよびヒドラジン1水和物を体積比78：6：16で混合し、さらにこの混合液500mlに、ジメチルアミン溶液2mlとN-Nジメチルアセトアミド2mlを添加してエッチング液を作成した。このエッチング液を液温70～80℃に加温し、前記フィ

ルムのマスク面に8分間吹付けてエッチングを行った。

【0029】エッチング終了後、フィルム上に残るNiマスクを、前記Niエッチング用の混合溶液で溶解除去した。この結果、フィルムに露光マスクと同形状の直線性の良い開口部を形成することができた。なお、エッチングの過程でフィルムとNiマスクとの剥離は起きなかった。

【0030】（実施例2）厚さ125μmのユービレックス製フィルムの表面を水酸化ナトリウム10%水溶液で30秒間浸漬して表面の油脂分を取り除き、水洗をした後、メタノールで洗浄・乾燥し、片面に有機レジスト塗料（テフロン系塗料）を5～7μmスクリーン印刷でマスク形状に塗布し、乾燥した。

【0031】マスクしたポリイミドフィルムを、実施例1と全く同じエッチング液および条件によりエッチングした。この場合、エッチング終了後にマスクを剥離せず、ポリイミドフィルム上に残したが、使用上の問題はなかった。また、エッチング時にフィルムとマスクとの剥離は起きなかった。

【0032】（実施例3）厚さ75μmのユービレックス製フィルムの表面を水酸化ナトリウムの10%水溶液に30秒間浸漬して表面の油脂分を取り除き、水洗したのちメタノールで洗浄・乾燥した。

【0033】一方、テトラフルオロエチレン製の厚さ10～15μmのシートを打ち抜いて所定形状のマスクを形成し、ポリイミドフィルム表面に熱圧着させた。そして実施例1と同じエッチング液および条件によりエッチングを行った。その際、ポリイミドフィルムとマスクとの剥離は起きず、エッチング終了後、マスクは容易かつ完全に剥離できた。

【0034】（実施例4）以下の組成からなるエッチング液を作成する一方、厚さ125μmの3種のユービレックス製ポリイミドフィルムに2×2cmの開口部を有するマスクを形成し、このフィルムに75℃に加温したエッチング液を吹き付け、非マスク部のエッチング完了に要した時間を測定した。その結果を表1に示す。

【0035】

水酸化ナトリウム（40%）水溶液：70vol%

ヒドラジン1水和物：8vol%

エチレンジアミン：22vol%

ジメチアミン溶液：Xvol%

N-Nジメチルホルムアミド：Xvol%

【0036】なお、表中のカブトンは東レデュボン社製、アピカルは鐘淵化学工業社製のポリイミド樹脂の商品名であり、いずれもPMDA（ピロメリット酸無水物）とジアミンの縮合重合によって得られたポリイミド樹脂である。また表中数字の単位は秒である。

【0037】

【表1】

X添加量 (vol%)	1	2	4	6	8	10	12
ユービレックス	530	510	435	305	305	305	302
カプトン	280	250	200	135	136	130	126
アピカル	270	245	192	130	126	132	130

【0038】上表から明らかなように、本発明のエッチング液に相当するX=2~10の範囲では、工業的に十分なエッチング速度でユービレックスをエッチングすることができた。また、他のポリイミドフィルム（カプトン、アピカル）に対しては、ユービレックス製フィルムに対するエッチング速度の約2倍のエッチング速度が得られた。

【0039】（実施例5）特開平3-101228号公報に記載されたエッチング液（比較例）と、本発明のエッチング液（実施例）とのエッチング速度の比較を、実施例4と同じ方法により行った。比較例のエッチング液*

*の組成は次のように設定した。

ヒドラジン1水和物：100重量部

水酸化カリウム：43重量部

純水：40重量部

【0040】実施例のエッチング液としては、実施例4で使用したX=6vol%のものを使用した。そして、実施例4と同じ条件で樹脂種3種×厚さ2種のフィルムのエッチングを行い、エッチング完了に要する時間を測定した。その結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	実施例	比較例
ユービレックス 75 μ m	305	615
カプトン 75 μ m	135	82
アピカル 75 μ m	130	90
ユービレックス125 μ m	507	1000
カプトン 125 μ m	225	136
アピカル 125 μ m	216	140

【0042】表2に示すように、実施例のエッチング液および方法によれば、ユービレックスに対してのエッチング速度が比較例の2倍程度であり、工業的に十分使用可能である。また、他のポリイミドフィルムに対しては、エッチング速度が比較例よりも遅くなっているが、十分実用的な速度であるし、エッチング速度がポリイミド樹脂の種類にあまり依存しないので、かえって扱いやすい。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係わるポリイミド樹脂のエッチング液およびエッチング方法によれば、従来のエッチング液ではエッチングが不能または

著しく遅いビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合重合によるポリイミドフィルムを十分な速度で効率よくエッチングすることが可能である。

【0044】また、マスクとしてNi, Ti, Cr, Mn, Mo, Zr, V, Ta, Wから選択される1種または2種以上の金属膜を200オングストローム以上の厚さに形成した場合、あるいはマスクとしてテトラフルオロエチレン系、ポリ塩化ビニル系、エポキシ系、アクリル系、ゴム系から選択される1種または2種以上の樹脂層を2 μ m以上の厚さに形成した場合には、マスクとポリイミドフィルムの間へのエッチング液の浸入やマスクの剥離が起こらず、精度の高いエッチングが行える。

